(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

- PARIS

N° de publication
(A n'utiliser que pour le classement et les commandes de reproduction).

73.39835

2.206.365

No d enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec ('1.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1	re i	Dł.	ID1	ICV.	TION

(22)	Date de dépôt	9 novembre 1973, à 14 h 13 mn.		
<b>41</b>	Date de la mise à la disposition du public de la demande	B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 7-6-1974.		
<b>(51)</b>	Classification internationale (Int. Cl.)	C 09 d 5/20; B 32 b 27/40.		
71	Déposant : Société dite : BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT. Société par act résidant en République Fédérale d'Allemagne.			
73)	Titulaire : Idem (71)			
74	Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-	Conseil.		
54)	Couche de vernis autoporteuse, flexible, ayant la forme de bandes ou de feuilles.			
72	Invention de :			
31)		e modèle d'utilité déposée en République Fédéra		

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a pour objet des couches de vernis autoporteuses et flexibles, ayant la forme de bandes ou de feuilles, pouvant être enroulées en rouleaux et que l'on colle sur un support qui doit être muni de celles-ci.

Jusqu'à présent une pratique courante consistait, pour munir une surface ou un objet d'une couche de vernis, à appliquer le vernis coloré dans sa masse, ou incolore, sous la forme d'une solution ou dispersion plus ou moins visqueuse, au moyen d'un appareil ou par immersion. Ce n'est qu'après le 10 processus de séchage, qui prenait en général de quelques heures à plusieurs jours, et pendant lequel le vernis durcissait et le solvant s'évaporait, que l'objet était prêt pour l'emploi.

Ce mode opératoire exigeait une grande habileté manuelle pour qu'on put obtenir une surface lisse, propre et 15 impeccable, et présentait, en plus des longs délais d'attente, qui se montraient particulièrement très ennuyeux dans le cas des modèles polychromes, l'inconvénient supplémentaire d'entraîner des odeurs désagréables non négligeables provoquées par l'évaporation des solvants. Le pénible 20 nettoyage des appareils, et l'élimination des giclures de colorants, grèvent également ce procédé.

L'invention avait donc pour but de rechercher un mode d'application possible du vernis qui ne présentat pas les inconvénients qui viennent d'être décrits et qui permît de munir les objets et les surfaces, rapidement et proprement, sans excès de difficultés et de dépenses, d'une couche de vernis.

Ce problème a été résolu grâce à un vernis qui est déjà complètement durci et exempt de solvant, lequel est livré à 30 l'utilisateur sous la forme d'une couche flexible autoporteuse, qui est sous la forme de bandes ou de feuilles pouvant être enroulées en rouleaux. L'utilisateur n'a plus qu'à le coller sur le support dont on veut le revêtir.

On peut réaliser le collage en appliquant d'abord, au moyen d'un appareil approprié, une matière adhésive, en couche mince, sur le subjectile, puis en mettant en plac la couche de vernis. Il est cependant préférable de munir à l'avance, sur une de ses faces, la couche de v rnis d'une masse

5

autocollant qui est avantageusement recouverte, jusqu'au moment de l'emploi, d'une matière anti-adhésive, par exemple un papier traité aux silicones.

Il suffit d'appliquer les couches de vernis de ce genre,

5 sous la forme de bandes ou de feuilles, sur les surfaces
auxquelles elles sont destinées, d'exercer une pression,
puis de couper les bords qui dépassent, lorsque le découpage
n'a pas été effectué avant la mise en oeuvre. La flexibilité et
la souplesse de la couche de vernis permettent un rabattement
10 impeccable autour d'arêtes éventuellement présentes.

En tant que matières de base pour le vernis conforme à l'invention, autoporteur et se trouvant sous la forme de bandes ou de feuilles, les composantes filmogènes doivent être choisies de telle manière qu'elles donnent, après durcissement, une couche suffisamment stable, mais cependant flexible et souple. Conviennent de préférence à cette fin des substances génératrices de polyuréthannes, qui, aux proportions correspondantes des composantes, se signalent, en plus de la flexibilité et de la stabilité indispensables, par leur résistance aux solvants et leur résistance à l'abrasion.

On peut colorer les vernis dans la masse à l'aide des pigments connus les plus variés, avantageusement avec addition de bioxyde de titane en vue d'augmenter le pouvoir couvrant.

L'addition d'une poudre de métal en dispersion fine peut en outre donner à la coloration un effet métallique.

La surface de la couche de vernis aura un aspect variable en fonction de l'application prévue : elle peut, par exemple, être brillante ou mate, monochrome ou polychrome, et être munie d'un dessin plat ou en relief. Une impression ultérieure est également possible. Ce résultat est obtenu au moyen d'additifs correspondants ou de dispositifs mécaniques, pendant ou après la fabrication du vernis.

Dans un mode de réalisation préféré de couches de vernis ayant la forme de bandes ou de feuilles conformes à l'invention, le vernis est constitué d'un polyuréthanne dérivant de polyesters contenant des groupes hydroxy, ramifiés, et d'un isocyanate aliphatique trifonctionnel, l'isocyanate se trouvant en un défaut d'environ 10%, proportion rapportée à la quantité

équivalente des groupes hydroxy.

Pour la préparation d'une couche de vernis de ce genre il s'est avéré avantageux de séparer les constituants formant le vernis en deux composantes stables au stockage, c'est-à-dire, 5 d'une part, en la solution d'isocyanate pur et, d'autre part, en le mélange de polyesters, qui contient également les pigments colorés et éventuellement des adjuvants en faible proportion.

On mélange les deux composantes peu de temps avant leur mise en oeuvre, on les étale sur un support auxiliaire inerte 10 et résistant à la température et on fait passer le tout à travers un séchoir-tunnel. Pendant l'évaporation du solvant, lors du séchage du vernis, il se produit simultanément la réaction de réticulation.

A la suite de cette étape on revêt la couche de vernis, qui présente une épaisseur d'environ 60 à 150 µm, de l'une des matières auto-collantes bien connues, à base de caoutchouc/ résine ou d'acrylate, on recouvre la couche adhésive d'un papier détachable traité aux silicones, on enroule le produit composite en un rouleau et, simultanément, on enlève le support auxiliaire sur lequel on avait étalé le vernis encore liquide.

Contrairement aux feuilles ayant un comportement essentiellement élastique, ces couches de vernis se laissent certes déplac r pendant une courte durée après le collage, ce qui permet de corriger leur position, mais collent ensuite de façon comparativement solide sur une surface lisse et ne se laissent plus enlever d'une seule pièce.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention. Sauf indication contraire expresse, les parties et pourcentages s'entendent en poids. Les températures 30 sont exprimées en degrés Celsius. Exemple 1 .- A partir des composantes suivantes on prépare au

vernis pigmenté autoporteur à base de polyuréthanne :

Composante I:

- 32,6 g d'une solution à 65% d'un polyester fortement ramifié, ayant un ten ur en groupes hydroxy libres égale à 8%, dans l'acétate d'éthyl-glycol ("Desmophen 651", marque commerciale de la firme Bayer),

- 10,6 g d'un polyester fortement ramifié, ayant une teneur en groupes hydroxy libres égale à 6,5% ("Desmophen 1100", marque commerciale de la firme Bayer),
- 21,2 g de bioxyde de titane ("Kronos RN 40 P", marque commerciale de la firme Kronos),
- 4,2 g d'un bioxyde de silicium contenant des groupes méthyles liés chimiquement ("Aerosil R 972", marque commerciale de la firme Degussa).

# Composante II:

10 - 31,4 g d'une solution à 75% d'un isocyanate aliphatique trifonctionnel, obtenu en faisant réagir 3 moles de diisocyanato-1,6 hexane avec 1 mole d'eau, dans un mélange d'acétate d'éthylglycol et de xylène. Teneur en groupes isocyanato: environ 16,5% ("Desmodur N", marque commerciale de la firme Bayer).

On homogénéise les constituants de la composante I dans un appareil pour mise en dispersion couramment utilisé dans l'industrie des vernis. Peu de temps avant la mise en oeuvre, on mélange intimement la composante polyester (composante I) avec l'isocyanate (composante II) et on étale, en opérant en continu, au moyen d'un système d'application couramment utilisé dans la technique de l'enduction, sur une feuille en polyester épaisse de 25 à 50 µm, traitée légèrement aux silicones. L'épaisseur de la couche appliquée est, rapportée au vernis solide, de 80 à 110 µm.

On sèche et on durcit ensuite le vernis ainsi appliqué dans un séchoir-tunnel chauffé progressivement de 100 à 150°. Des temps de séjour allant de 5 à 10 minutes sont suffisants.

On peut séparer facilement l'une de l'autre les composantes du produit composite formé du vernis et de la feuille de polyester, qui n'ont entre elles qu'une liaison lâche.

Si le vernis doit être muni en outre d'une matière autocollante, l'enduction s'effectue sur la couche de vernis du produit composite avant la séparation de ses éléments. Une fois que l'adhésif de contact a séché, on recouvre, sur une machine enrouleuse, le produit autocollant d'un papier portant un apprêt anti-adhésif, tandis que simultanément on nlève la feuille de polyester.

<u>Exemple 2.-</u> De la manière décrite à l'exemple 1, on prépare un vernis transparent, auto-porteur, à base de polyuréthannes, en partant des composantes suivantes :

## 5 Composante I:

- 42,8 g d'un polyester fortement ramifié, dont la teneur en groupes hydroxylibres est égale à 8,8% ("Desmophen 800", marque commerciale de la firme Bayer),
- 10 21,4 g d'un polyester fortement ramifié, dont la teneur en groupes hydroxy libres est égale à 6,5% ("Desmophen 1100", marque commerciale de la firme Bayer),
- 2,0 g d'une préparation liquide de pigment et de polyuréthanne, dont la fraction pigment va d'environ 12
  à 25% ("Polyuréthan-Pigmentpaste PUR Blau A 3 R,"
  marque commerciale de la firme Hoechst).
  - 0,09 g d'un agent améliorant l'écoulement, à base de silicones ("Baysilon PL", marque commerciale de la firme Bayer), et
  - 0,01 g d'octoate d'étain (II).

#### Composante II:

20

- 33,7 g d'un isocyanate alicyclique ayant un poids moléculaire de 222,3 et une teneur en motifs -NCO égale à 37,8%,
par exemple l'isocyanate d'isocyanatométhyl-3triméthyl-3,5,5 cyclohexyle.

Exemple 3.- De la manière décrite à l'exemple 1, on prépare un vernis autoporteur, ayant des effets métalliques, à base de polyuréthannes, à partir des composantes suivantes :

## 30 Composante I:

- 46,9 g d'une solution à 65% d'un polyester fortement ramifié, ayant une teneur en groupes hydroxy libres égale à 8 %, dans l'acétate d'éthylglycol ("Desmophen 651", marque commerciale de la firme Bayer),
- 35 7,5 g d'une pâte d'aluminium, contenant environ 60% de composantes non volatiles ("Polycar 70", marque comm rciale de la firme Schlenck),

- 4,7 g d'un bioxyde de silicium portant des groupes méthyles chimiquement liés ("Aerosil R 972", marque commerciale de la firme Degussa) et
- 0,7 g d'un agent facilitant l'écoulement ("Modaflow", marque commerciale de la firme Monsanto).

## Composante II:

5

10

20

25

- 40,2 g d'une solution à 75% d'un isocyanate aliphatique trifonctionne, obtenu en faisant réagir 3 moles de di-isocyanato-1,6 hexane avec 1 mole d'eau, dans un mélange d'acétate d'éthyl-glycol et de xylène. Teneur en groupes isocyanato : environ 16,5% ("Desmodur N", marque commerciale de la firme Bayer).

Exemple 4.- De la manière décrite à l'exemple 1 on prépare un vernis pigmenté couvrant autoporteur, à base de polyuréthannes, à partir des composantes suivantes :

# Composante I:

- 42,4 g d'une solution à 65% d'un polyester fortement ramifié ayant une teneur en groupes hydroxy libres égale à 8% ("Desmophen 651", marque commerciale de la firme Bayer),
- 1,6 g de bioxyde de titane ("Kronos RN 40 P", marque commerciale de la firme Kronos),
- 4,2 g du pigment qu'est l'acide pérylène-tétracarboxylique ("Permanentrot BL", marque commerciale de la firme Hoechst) et
- 2,2 g d'un bioxyde de silicium contenant des groupes méthyles liés chimiquement ("Aerosil R 972, marque commerciale de la firme Degussa).

#### Composante II:

- 49,6 g d'une solution à 75% d'un isocyanate aliphatique trifonctionnel, obtenu en faisant réagir 3 moles de di-isocyanato-1,6-hexane avec 1 mole d'eau, dans un mélange d'acétate d'éthyl-glycol et de xylène. Teneur en groupes isocyanato : environ 16,5 % ("Desmodur N", marque commerciale de la firme Bayer).

#### REVENDICATIONS

- 1. Couche de vernis fl xible, autoporteuse, sous la forme de bandes ou de feuilles.
- 2. Couche de vernis autoporteuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est à base de polyuréthannes.
- 3. Couche de vernis autoporteuse selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient des pigments colorés et/ou blancs.
- 4. Couche de vernis auto-porteuse selon l'une quelconque des 10 revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient un métal finement dispersé.
  - 5. Couche de vernis flexible, autoporteuse, sous la forme de bandes ou de feuilles, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle est munie, sur une de ses faces, d'une couche auto-adhésive.
  - 6. Couche de vernis autoporteuse selon la revendication 5, caractérisée en ce que la couche adhésive est recouverte d'une feuille munie d'un revêtement anti-adhésif.